

501/241

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

Rec'd PCT/ 09 SEP 2004

10/507241

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. Oktober 2003 (16.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/085035 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: C08G 77/42,
C08F 261/04, 263/04

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/03488

(22) Internationales Anmeldedatum:
3. April 2003 (03.04.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 15 962.9 11. April 2002 (11.04.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): WACKER POLYMER SYSTEMS GMBH
& CO. KG [DE/DE]; Johannes-Hess-Strasse 24, 84489
Burghausen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STARK, Kurt

[DE/DE]; Hochstaufenstrasse 2, 84508 Burgkirchen (DE).
SINGER, Robert [DE/DE]; Karl-Gros-Strasse 23, 84489
Burghausen (DE).

(74) Anwälte: SCHUDERER, Michael usw.; Wacker-Chemie
GmbH, Zentralbereich PML, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737
München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): CA, CN, JP, MX, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ORGANOFUNCTIONAL SILICONE COPOLYMERS AND THE SAPONIFICATION PRODUCTS THEREOF

(54) Bezeichnung: SILIKONORGANOCOPOLYMERE UND DEREN VERSEIFUNGSPRODUKTE

(57) Abstract: The invention relates to organofunctional silicone copolymers and the saponification products thereof that are obtained by polymerization in a non-aqueous solvent, in the presence of radical initiators, of a1) = 50 % by weight of one or more monomers from the group including vinyl esters of unbranched or branched alkyl carbonic esters having 1 to 15 C atoms, and a2) 0 to 20 % by weight of one or more monomers from the group including mono-unsaturated olefins and dienes, and b) 1 to 50 % by weight of one or more silicones having the general formula $R^1_n R_{3-n} SiO(SiR_2O)_n SiR_{3-n} R^1_n$, wherein R is the same or different, and represents a monovalent, optionally substituted, alkyl group or alkoxy group having 1 to 18 C atoms each, R^1 is a polymerizable group, a is 0 or 1, and n = 10 to 1000, whereby 85 to 100 % by weight of the silicones b) contain one to two polymerizable groups, and whereby further silicones b) having only one polymerizable group are used only in admixture with silicones b) having two polymerizable groups and in a weight ratio of = 50/50, and c) 0 to 10 % by weight of one or more hydrolyzable silane monomers from the group including ethylenically unsaturated, hydrolyzable silicon compounds and hydrolyzable silicon compounds from the group of the mercaptosilanes. The indications in % by weight for components a) to c) are based on the total weight of the monomers used and add up to 100 % by weight. The invention is characterized in that the non-aqueous solvent used is a mixture of at least two non-aqueous solvents, at least one of said non-aqueous solvent having a propagation constant C_s to vinyl acetate of $> 20 \times 10^{-4}$ at 70 °C. The products obtained are optionally saponified.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung sind Silikonorganocopolymere und deren Verseifungsprodukte, erhältlich mittels Polymerisation in einem nichtwässrigen Lösungsmittel, in Gegenwart von Radikalinitiatoren, von a1) ≥ 50 Gew.-% eines oder mehrerer Monomere aus der Gruppe umfassend Vinylderivate von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen, und a2) 0 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer Monomere aus der Gruppe umfassend einfach ungesättigte Olefine sowie Diene, und b) 1 bis 50 Gew.-% von einem oder mehreren Silikonem mit der allgemeinen Formel $R^1_n R_{3-n} SiO(SiR_2O)_n SiR_{3-n} R^1_n$, wobei R gleich oder verschieden ist, und einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten, Alkylrest oder Alkoxyrest mit jeweils 1 bis 18 C-Atomen bedeutet, R^1 eine polymerisierbare Gruppe bedeutet, a 0 oder 1 ist, und n = 10 bis 1000, wobei 85 bis 100 Gew.-% der Silikone b) ein bis zwei polymerisierbare Gruppen enthalten, wobei Silikone b) mit nur einer polymerisierbaren Gruppe nur im Gemisch mit Silikonem b) mit zwei polymerisierbaren Gruppen und in einem Gewichtsverhältnis $\leq 50/50$ eingesetzt werden, und c) 0 bis 10 Gew.-% von einem oder mehreren hydrolysierbaren Silan-Monomeren aus der Gruppe umfassend ethylenisch ungesättigte, hydrolysierbare Siliciumverbindungen und hydrolysierbare Siliciumverbindungen aus der Gruppe der Mercaptosilane, wobei die Angaben in Gew.-% für die Komponenten a) bis c) jeweils auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Monomere bezogen sind und sich auf 100 Gew.-% aufaddieren, dadurch gekennzeichnet, dass als nichtwässriges Lösungsmittel ein Gemisch aus mindestens zwei nichtwässrigen Lösungsmitteln eingesetzt wird, von denen mindestens ein nichtwässriges Lösungsmittel eine Übertragungskonstante C_s zu Vinylacetat von $> 20 \times 10^{-4}$ bei 70°C aufweist, und gegebenenfalls Verseifung der damit erhältlichen Produkte.

WO 03/085035 A1

BEST AVAILABLE COPY

Silikonorganocopolymere und deren Verseifungsprodukte

Die Erfindung betrifft transparente, migrationsarme Silikonorganocopolymere mit definierter Schmelzrheologie, deren Verseifungsprodukte, Verfahren zu deren Herstellung, sowie deren Verwendung.

Festharze von Vinylesterpolymeren oder insbesondere von Vinylester-Ethylen-Copolymeren neigen häufig zum Verblocken. Es ist aus der EP-A 959114 bekannt, dass die Oberflächenklebrigkeit von Vinylester-Ethylen-Copolymeren durch Copolymerisation mit Propylen verringert werden kann. Weiter ist bekannt, dass Silikone gute Release-Eigenschaften haben, das heißt eine klebrige Stoffe abweisende Oberfläche haben. Abmischungen bzw. Blends von Vinylester-Festharzen mit Silikonen haben allerdings unbefriedigende Eigenschaften: Aufgrund der Unverträglichkeit von Vinylesterpolymer und Silikon kommt es zur Phase-separation bzw. zur Ausbildung von Silikondomänen und damit zur Trübung der Festharze. Die Ausbildung von Silikondomänen und das Vorliegen nicht angebundenen Silikons führt darüber hinaus zu Migrationseffekten.

Aus dem Stand der Technik sind eine Reihe von Verfahren bekannt, bei denen Organopolymere mit Silikonen in der Weise modifiziert werden, dass die Monomeren in Gegenwart eines Silikons polymerisiert werden:

Die EP-A 0352339 beschreibt Schutzanstriche für Betonkonstruktionen, welche Copolymerisate von Divinyl-Polydimethylsiloxan mit Acrylat- bzw. Methacrylatestern und mit Vinyl- bzw. Acrylfunktionellen Alkoxysilanen als Lösung in organischen Lösungsmitteln enthalten. Wärmehärtbare Acrylharzlösungen in organischen Lösungsmitteln, welche zur Beschichtungen von Metallen, insbesondere Edelstahl eingesetzt werden, sind Gegenstand der EP-A 159894: Zur Verbesserung der Metallhaftung, insbesondere zur Verhinderung des Abblätterns der Beschichtung bei Verformung der beschichteten Metallteile, werden Acrylharzlösungen eingesetzt, von Copolymerisaten aus (Meth)acrylat, hydroxy-

oder epoxyfunktionellem (Meth)acrylat, vinylfunktionellem Polysiloxan und vinylfunktionellem Silan. Zur Haftungsverbesserung werden die Polymerisate mittels organischen Zinnverbindungen als Vernetzungskatalysatoren nachvernetzt und thermisch ausgehärtet.

In der EP-B 771826 werden wässrige Bindemittel für Coatings und Klebemittel auf der Basis von Emulsionspolymerisaten von Vinylestern, Acryl- oder Methacrylsäureestern oder Vinylaromaten beschrieben, welche als Vernetzer Polysiloxane mit ungesättigten Resten, beispielsweise Vinyl-, Acryloxy- bzw. Methacryloxy-Gruppen, enthalten. Dabei wird das organische Monomer emulgiert und polymerisiert und nach einem bestimmten Zeitpunkt wird während der Reaktion das Silikon zugesetzt. Als Additive können niedermolekulare, polymerisierbare oder nicht polymerisierbare Silane nachträglich zugesetzt werden, die eine weitere, nachträgliche Vernetzung des Polymerisats mit Organozinnverbindungen ermöglichen.

In der EP-A 943634 werden wässrige Latices zur Verwendung als Beschichtungsmittel beschrieben, welche durch Copolymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart eines Silanolgruppen enthaltenden Siliconharzes hergestellt werden. Es bilden sich dabei interpenetrating networks (IPN) zwischen den Polymerketten und Polysiloxanketten. Die EP-A 1095953 beschreibt mit Silikon gepfropfte Vinylcopolymere, wobei ein Carbosiloxan-Dendrimer auf dem Vinylpolymerisat aufgepfropft ist.

Der Einsatz von vinylfunktionalisierten Silikonen ist im Stand der Technik ebenfalls bekannt. Meist werden die Vinylsilikone mit H-Silikonen (Organohydrogenpolysiloxane) mittels eines Katalysator (meist Pt-Verbindung) im Zuge einer Hydrosilylierungsreaktion umgesetzt, was beispielsweise in der EP-A 545591 beschrieben wird. Die US-A 4987180 beschreibt die Emulsionspolymerisation eines radikalisch polymerisierbaren Silikons, das beispielsweise Mercapto-, Vinyl- oder Methacryloxypropylgruppen entlang der Kette enthält und als Emulsion in

Wasser vorliegt, mit Acryl- bzw. Methacrylestern, wobei bis zu 10 Gew.-% des (Meth)Acrylatmonomers durch weitere funktionalisierte Monomere, wie Glycidylmethacrylat (GMA), N-Methylolacrylamid (NMA) oder Acrylsäure, und bis zu 20 Gew.-% des (Meth)Acrylmonomers durch weitere Monomere, wie Styrol oder Vinylacetat, ersetzt werden können. Die Emulsion kann ferner mit H-Silikonem versetzt und anschließend mit einem Katalysator noch weiter vernetzt werden.

Polysiloxanvernetztes Styrol-Butadien-Copolymere sind aus der US-A 5086141 bekannt, wobei die vernetzten Copolymere nach dem Suspensionspolymerisationsverfahren hergestellt werden. Die US-A 5468477 betrifft Vinylsiloxanpolymerisate, welche durch Polymerisation in Gegenwart von Mercapto-funktionellem Silikon hergestellt werden.

Die DE-A 10064092 betrifft Polyorganosiloxane zur Herstellung abhässiger Beschichtungen, welche ohne Zufuhr von thermischer Energie oder Strahlung aushärten. Es handelt sich dabei um Silikonblockcopolymere aus einer vernetzbaren Hartsegment-Polymerkomponente und einer Weichsegment-Polyorganosiloxan-Komponente. Diese Silikonblockcopolymere werden durch Koppelungsreaktion der Blocksegmente oder durch Polymerisation der Hartsegment-Komponente in Gegenwart von Polyorganosiloxan hergestellt.

Die mit diesen Verfahren zugänglichen Produkte können allerdings bezüglich der Transparenz, der Migration und des Schmelzverhaltens nicht befriedigen. Es bestand daher die Aufgabe, ein Vinylester-Festharz zur Verfügung zu stellen, welches sich durch hohe Transparenz, niedrige oder fehlende Migration, vorteilhafte Schmelzrheologie und damit durch ein exzellentes thermoplastisches Verarbeitungsverhalten auszeichnet.

Gegenstand der Erfindung sind Silikonorganocopolymere und deren Verseifungsprodukte, erhältlich mittels Polymerisation in

einem nichtwässrigen Lösungsmittel, in Gegenwart von Radikalinitiatoren, von

a1) ≥ 50 Gew.-% eines oder mehrerer Monomere aus der Gruppe umfassend Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen, und

a2) 0 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer Monomere aus der Gruppe umfassend einfach ungesättigte Olefine sowie Diene, und

b) 1 bis 50 Gew.-% von einem oder mehreren Silikonen mit der allgemeinen Formel $R^1_a R_{3-a} SiO(SiR_2O)_n SiR_{3-a} R^1_a$, wobei R gleich oder verschieden ist, und einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten, Alkylrest oder Alkoxyrest mit jeweils 1 bis 18 C-Atomen bedeutet, R^1 eine polymerisierbare Gruppe bedeutet, a 0 oder 1 ist, und $n = 10$ bis 1000,

wobei 85 bis 100 Gew.-% der Silikone b) ein bis zwei polymerisierbare Gruppen enthalten, wobei Silikone b) mit nur einer polymerisierbaren Gruppe nur im Gemisch mit Silikonen b) mit zwei polymerisierbaren Gruppen und in einem Gewichtsverhältnis $\leq 50/50$ eingesetzt werden, und

c) 0 bis 10 Gew.-% von einem oder mehreren hydrolysierbaren Silan-Monomeren aus der Gruppe umfassend ethylenisch ungesättigte, hydrolysierbare Siliciumverbindungen und hydrolysierbare Siliciumverbindungen aus der Gruppe der Mercaptosilane, wobei die Angaben in Gew.-% für die Komponenten a) bis c) jeweils auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Monomere bezogen sind und sich auf 100 Gew.-% aufaddieren,

dadurch gekennzeichnet, dass als nichtwässriges Lösungsmittel ein Gemisch aus mindestens zwei nichtwässrigen Lösungsmitteln eingesetzt wird, von denen mindestens ein nichtwässriges Lösungsmittel eine Übertragungskonstante C_s zu Vinylacetat, von $> 20 \times 10^{-4}$ bei 70°C aufweist, und gegebenenfalls Verseifung der damit erhältlichen Produkte.

Geeignete Vinylester a1) sind Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen. Bevorzugte Vinylester sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyl Laurat, 1-Methylvinylacetat, Vinylpivalat und Vinylester von α -verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 11 C-Atomen, beispielsweise VeoVa9^R oder

Veova10^R (Handelsnamen der Firma Shell, (Vinylester von α -verzweigten Monocarbonsäuren mit 9 oder 10 C-Atomen)). Besonders bevorzugt ist Vinylacetat. Geeignete Comonomere a2) sind Ethylen, Propylen, 1,3-Butadien und Isopren. Bevorzugt ist Ethylen.

Gegebenenfalls können noch 0.1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Monomere a), Hilfsmonomere copolymerisiert werden. Beispiele für Hilfsmonomere sind Vinylchlorid, Acryl- und Methacrylsäure und Monomere aus der Gruppe der Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure, wie Ester von unverzweigten oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen. Bevorzugte Methacrylsäureester oder Acrylsäureester sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, n-, iso- und t-Butylacrylat, n-, iso- und t-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Norbornylacrylat. Besonders bevorzugt sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, n-, iso- und t-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und Norbornylacrylat.

Weitere Hilfsmonomere sind Glycidyl(meth)acrylat und ethylenisch ungesättigte Monocarbonsäuren, wie Crotonsäure, und Dicarbonsäuren, wie Fumarsäure und Maleinsäure; ethylenisch ungesättigte Carbonsäureamide und -nitrile, vorzugsweise Acrylamid und Acrylnitril; Mono- und Diester der Fumarsäure und Maleinsäure wie die Diethyl-, und Diisopropylester sowie Maleinsäureanhydrid, ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren bzw. deren Salze, vorzugsweise Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure. Als Hilfsmonomere geeignet sind auch kationische Monomere wie Diallyldimethylammoniumchlorid (DADMAC), 3-Trimethylammoniumpropyl(meth)acrylamidchlorid (MAPTAC) und 2-Trimethylammoniummethyl(meth)acrylatchlorid. Weitere Beispiele sind vorvernetzende Comonomere wie mehrfach ethylenisch ungesättigte Comonomere, beispielsweise Divinyladipat, Diallylmaleat, Allylmethacrylat, Butandiol diacrylat oder Triallylcyanurat, oder nachvernetzende Comonomere, beispielsweise Acrylamidoglykolsäure (AGA), Methylacrylamidoglykolsäuremethylester (MAGME), N-Methylolacrylamid (NMA), N-Methylol-

methacrylamid, N-Methylolallylcarbamate, Alkylether wie der Isobutoxyether oder Ester des N-Methylolacrylamids, des N-Methylolmethacrylamids und des N-Methylolallylcarbamats.

5 Geeignete Silikone b) sind lineare oder verzweigte Polydialkylsiloxane mit einer Kettenlänge von 10 bis 1000, bevorzugt 20 bis 500 SiR_2O -Einheiten. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Silikon b) 5 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Einheiten a), b) und gegebenenfalls c).

10 In der allgemeinen Formel $\text{R}^1_a\text{R}_{3-a}\text{SiO}(\text{SiR}_2\text{O})_n\text{SiR}_{3-a}\text{R}^1_a$ sind Beispiele für Reste R Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, 1-n-Butyl-, 2-n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest, Hexylreste wie der n-Hexylrest, Heptylreste wie der n-Heptylrest, Octylreste wie der n-Octylrest und iso-Octylreste wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest, Nonylreste wie der n-Nonylrest, Decylreste wie der n-Decylrest, Dodecylreste wie der n-Dodecylrest, und Octadecylreste wie der n-Octadecylrest, Cycloalkylreste wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptyl- und Methylcyclohexylreste. Bevorzugt
15 handelt es sich bei dem Rest R um einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, sec-Butyl, Amyl- und Hexylrest, wobei der Methylrest besonders bevorzugt ist.

25 Bevorzugte Alkoxyreste R sind solche mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen wie Methoxy-, Ethoxy-, Propoxy- und n-Butoxyrest, welche gegebenenfalls noch mit Oxyalkylenresten wie Oxyethylen- oder Oxymethylen-Resten substituiert sein können. Besonders bevorzugt werden der Methoxy- und Ethoxyrest. Die genannten Alkylreste und Alkoxyreste R können gegebenenfalls auch substituiert
30 sein, beispielsweise mit Halogen, Mercaptogruppen, epoxyfunktionalen Gruppen, Carboxygruppen, Ketogruppen, Enamingruppen, Aminogruppen, Aminoethylaminogruppen, iso-Cyanatogruppen, Aryloxygruppen, Alkoxysilylgruppen und Hydroxygruppen.

Geeignete polymerisierbare Gruppen R^1 sind Alkenylreste mit 2 bis 8 C-Atomen. Beispiele für solche polymerisierbare Gruppen

sind die Vinyl-, Allyl-, Butenyl-, sowie Acryloxyalkyl- und Methacryloxyalkyl-Gruppe, wobei die Alkylreste 1 bis 4 C-Atome enthalten. Bevorzugt werden die Vinylgruppe, 3-Methacryloxypropyl-, Acryloxymethyl- und 3-Acryloxypropyl-Gruppe.

5

Bevorzugt werden α,ω -Divinyl-Polydimethylsiloxane, α,ω -Di-(3-acryloxypropyl)-Polydimethylsiloxane, α,ω -Di-(3-methacryloxypropyl)-Polydimethylsiloxane. Bei den nur einfach mit ungesättigten Gruppen substituierten Silikonen sind α -Monovinyl-Polydimethylsiloxane, α -Mono-(3-acryloxypropyl)-Polydimethylsiloxane, α -Mono-(acryloxymethyl)-Polydimethylsiloxane, α -Mono-(3-methacryloxypropyl)-Polydimethylsiloxane bevorzugt. Bei den monofunktionellen Polydimethylsiloxanen befindet sich am anderen Kettenende ein Alkyl- oder Alkoxyrest, beispielsweise ein Methyl- oder Butylrest.

15

Bevorzugt sind auch Gemische von linearen oder verzweigten Divinyl-Polydimethylsiloxanen mit linearen oder verzweigten Monovinyl-Polydimethylsiloxanen und/oder unfunktionalisierten Polydimethylsiloxanen (letztere besitzen keine polymerisierbare Gruppe). Die Vinylgruppen befinden sich am Kettenende. Beispiele für solche Gemische sind Silikone der lösemittelfreien Dehesive[®]-6-Reihe (verzweigt) oder Dehesive[®]-9-Reihe (unverzweigt) der Wacker-Chemie GmbH. Bei den binären oder ternären Gemischen beträgt der Anteil der unfunktionellen Polydialkylsiloxane bis zu 15 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 5 Gew.-%; der Anteil der monofunktionellen Polydialkylsiloxane bis zu 50 Gew.-%; und der Anteil der difunktionellen Polydialkylsiloxane mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Silikonanteils b).

25

30

Am meisten bevorzugt als Silikon b) werden α,ω -Divinyl-Polydimethylsiloxane, oder ein binäres Gemisch von α,ω -Divinyl-Polydimethylsiloxanen mit α -Monovinyl-Polydimethylsiloxanen, oder ein ternäres Gemisch von α,ω -Divinyl-Polydimethylsiloxanen, α -Monovinyl-Polydimethylsiloxanen mit unfunktionalisiertem Polydimethylsiloxan.

35

Neben diesen Monomeren können zusätzlich noch hydrolysierbare Silanmonomere c) copolymerisiert werden. Geeignete hydrolysierbare Siliciumverbindungen sind beispielsweise ethylenisch ungesättigte und damit copolymerisierbare Siliciumverbindungen der allgemeinen Formel $R^3SiR^2_{0-2}(OR^4)_{1-3}$, wobei R^2 die Bedeutung C_1 - bis C_3 -Alkylrest, C_1 - bis C_3 -Alkoxyrest oder Halogen (z.B. Cl oder Br) hat, R^3 die Bedeutung $CH_2=CR^3-(CH_2)_{0-1}$ oder $CH_2=CR^5CO_2(CH_2)_{1-3}$ hat, R^4 ein unverzweigter oder verzweigter, gegebenenfalls substituierter Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 3 C-Atomen, ist oder ein Acylrest mit 2 bis 12 C-Atomen ist, wobei R^4 gegebenenfalls durch eine Ethergruppe unterbrochen sein kann, und R^5 für H oder CH_3 steht.

Bevorzugt sind γ -Acryl- bzw. γ -Methacryloxypropyltri(alkoxy)silane, α -Methacryloxymethyltri(alkoxy)silane, γ -Methacryloxypropylmethyldi(alkoxy)silane, Vinylalkyldi(alkoxy)silane und Vinyltri(alkoxy)silane, wobei als Alkoxygruppen beispielsweise Methoxy-, Ethoxy-, Methoxyethylen-, Ethoxyethylen-, Methoxypropylenglykolether- bzw. Ethoxypropylenglykolether-Reste eingesetzt werden können. Beispiele für geeignete Siliciumverbindungen sind Vinyltrimethoxysilan, Vinylmethyldimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinylmethyldiethoxysilan, Vinyltripropoxysilan, Vinyltriisopropoxysilan, Vinyltris-(1-methoxy)-isopropoxysilan, Vinyltributoxysilan, Vinyltriacetoxysilan, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropylmethyldimethoxysilan, Methacryloxymethyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropyl-tris(2-methoxyethoxy)silan, Vinyltrichlorsilan, Vinylmethyldichlorsilan, Vinyltris-(2-methoxyethoxy)silan, Trisacetoxylvinylsilan, Allylvinyltrimethoxysilan, Allyltriacetoxysilan, Vinyl dimethylmethoxysilan, Vinyl dimethylethoxysilan, Vinylmethyldiacetoxysilan, Vinyl dimethylacetoxysilan, Vinylisobutyldimethoxysilan, Vinyltriisopropoxyloxysilan, Vinyltributoxysilan, Vinyltrihexyloxysilan, Vinylmethoxydihexyloxysilan, Vinyltrioctyloxysilan, Vinyl dimethoxyoctyloxysilan, Vinylmethoxydioctyloxysilan, Vinylmethoxydilauryloxysilan, Vinyl dimethoxylauryloxysilan sowie auch Polyethylenglykol-modifizierte Silane.

Als Silane werden am meisten bevorzugt Vinyltrimethoxysilan, Vinylmethyldimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinylmethyldiethoxysilan, Vinyltris-(1-methoxy)-isopropoxysilan, Methacryloxypropyl-tris(2-methoxyethoxy)silan, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropylmethyldimethoxysilan und Methacryloxymethyltrimethoxysilan sowie deren Gemische, insbesondere Gemische von 2 oder mehreren Silanen aus der Gruppe umfassend von 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan oder Methacryloxymethyltrimethoxysilan mit Vinyltrimethoxysilan und Vinyltriethoxysilan.

Am meisten bevorzugt werden Silikonorganocopolymere, welche als Monomereinheiten a) Vinylacetat, oder Vinylacetat und Ethylen, oder Vinylacetat und VeoVa9, oder Vinylacetat und VeoVa10, oder Vinylacetat, Ethylen und VeoVa10 enthalten; und welche als Silikon b) ein binäres Gemisch von α,ω -Divinyl-Polydimethylsiloxan mit α -Monovinyl-Polydimethylsiloxan oder ein ternäres Gemisch von α,ω -Divinyl-Polydimethylsiloxan, α -Monovinyl-Polydimethylsiloxan mit unfunktionalisiertem Polydimethylsiloxan enthalten.

Die Herstellung der Silikonorganocopolymere erfolgt mittels Polymerisation in einem nichtwässrigen, organischen Lösungsmittel, in Gegenwart von Radikalinitiatoren, wobei als nichtwässriges Lösungsmittel ein Gemisch aus mindestens zwei nichtwässrigen Lösungsmitteln eingesetzt wird, von denen mindestens ein nichtwässriges Lösungsmittel eine Übertragungskonstante C_s zu Vinylacetat von $C_s > 20 \times 10^{-4}$ bei 70°C aufweist. Die Reaktionstemperatur beträgt 20°C bis 100°C, vorzugsweise 40°C bis 80°C. Im allgemeinen wird bei Normaldruck polymerisiert. Bei der Copolymerisation von bei Raumtemperatur gasförmigen Monomeren wie Ethylen wird unter Druck, im allgemeinen zwischen 1 und 100 bar, gearbeitet. Im allgemeinen wird die Polymerisation bis zu einem Festgehalt von 15 bis 90 %, bevorzugt bis zu einem Festgehalt von 20 bis 60 %, durchgeführt.

Geeignete Radikalinitiatoren sind öllösliche Initiatoren, wie t-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, t-Butylperoxypivalat, t-Butylperoxyneodecanoat, Dibenzoylperoxid, t-Amylperoxypivalat, Di-(2-ethylhexyl)peroxydicarbonat, 1,1-Bis(t-Butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan und Di-(4-t-Butylcyclohexyl)peroxydicarbonat. Geeignet sind auch Azoinitiatoren wie Azobisisobutyronitril. Die Initiatoren werden im allgemeinen in einer Menge von 0.005 bis 3.0 Gew.-%, bevorzugt 0.1 bis 1.5 Gew.-%, bezogen auf Gesamtmonomer, eingesetzt.

Die Einstellung des Molekulargewichts und des Polymerisationsgrads ist dem Fachmann bekannt. Diese kann z.B. durch Zugabe von Regler, durch den Lösungsmittelgehalt, durch Variation der Initiatorkonzentration und durch Variation der Temperatur erfolgen. Regler oder Kettentransfermittel sind zum Beispiel Acetaldehyd oder Mercaptogruppenhaltige Verbindungen, wie Dodecylmercaptan oder mercaptogruppenhaltige Silikone.

Geeignete nichtwässrige, organische Lösungsmittel sind beispielsweise Tetrahydrofuran (THF), Chloroform ($C_s = 554 \times 10^{-4}$ bei 70°C), Petrolether, Heptan ($C_s = 17 \times 10^{-4}$ bei 50°C), Cyclohexan ($C_s = 7 \times 10^{-4}$ bei 60°C), Ethylacetat ($C_s = 7.8 \times 10^{-4}$ bei 70°C), Methylacetat ($C_s = 1.6 \times 10^{-4}$ bei 60°C), Isopropanol ($C_s = 44.6 \times 10^{-4}$ bei 70°C), Ethanol ($C_s = 26.3 \times 10^{-4}$ bei 70°C), Methanol ($C_s = 5.5 \times 10^{-4}$ bei 70°C), t-Butanol ($C_s = 0.5 \times 10^{-4}$ bei 70°C), Aceton ($C_s = 26 \times 10^{-4}$ bei 70°C), Toluol ($C_s = 21.1 \times 10^{-4}$ bei 70°C), Benzol ($C_s = 5.3 \times 10^{-4}$ bei 70°C), Methyl ethylketon ($C_s = 73.8 \times 10^{-4}$ bei 60°C), Diethylether ($C_s = 45.3 \times 10^{-4}$ bei 60°C) oder p-Dioxan ($C_s = 49.1 \times 10^{-4}$ bei 70°C), wobei sich die C_s -Werte auf Vinylacetat beziehen. Die Übertragungskonstante C_s der nichtwässrigen Lösungsmittel kann beispielsweise aus Polymer Handbook 4th Edition (1999), Kap II entnommen werden, wobei die Werte für Vinylacetat auf den Seiten 142 bis 149 aufgeführt sind. Oben stehende Werte für C_s wurden dieser Literaturstelle entnommen.

Bevorzugte Lösungsmittel mit $C_s > 20 \times 10^{-4}$ bei 70°C sind Ethanol und Isopropanol. Bei den Lösungsmittelgemischen beträgt

der Anteil an Lösungsmittel mit $C_s > 20 \times 10^{-4}$ im allgemeinen 3 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 7 bis 20 Gew.-%. Besonders bevorzugt werden Lösungsmittelgemische mit Isopropanol; am meisten bevorzugt wird ein Gemisch aus Ethylacetat und Isopropanol.

Die Polymerisation kann unter Vorlage aller oder einzelner Bestandteile des Reaktionsgemisches, oder unter teilweiser Vorlage und Nachdosierung der oder einzelner Bestandteile des Reaktionsgemisches, oder nach dem Dosierverfahren ohne Vorlage durchgeführt werden. Vorzugsweise wird so vorgegangen, dass 3 bis 40 Gew.-% eines Gemisches aus den Monomeren a), b) und gegebenenfalls c) in den gewünschten Mengenverhältnissen vorgelegt werden und der Rest der Monomere a), b) und gegebenenfalls c) als Gemisch zudosiert wird. Weiter ist bevorzugt, den Initiator teilweise, vorzugsweise zu 3 bis 50 Gew.-%, vorzulegen, und den Rest zuzudosieren. Besonders bevorzugt werden die Monomere a), b) und gegebenenfalls c) so zugegeben, dass deren Verhältnis zu jedem Zeitpunkt der Polymerisation stets konstant bleibt.

Nach Abschluß der Polymerisation kann zur Restmonomerentfernung in Anwendung bekannter Methoden nachpolymerisiert werden. Flüchtige Restmonomere und weitere flüchtige Bestandteile können auch mittels Destillation, vorzugsweise unter reduziertem Druck, entfernt werden.

Die Silikonorganocopolymere können in Form deren Lösung oder nach Entfernung des Lösungsmittels bzw. Ausfällen des Harzanteils als Festharz verwendet werden. Im letzteren Fall geht man im allgemeinen so vor, dass das Harz aufgeschmolzen wird und anschließend zu Granulat verarbeitet wird.

Zur Herstellung der Verseifungsprodukte wird das Silikonorganocopolymere in dem Fachmann bekannter Weise in alkoholischer Lösung verseift, wobei die dabei üblichen sauren oder alkalischen Katalysatoren eingesetzt werden. Geeignete Lösungsmittel sind aliphatische Alkohole mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise

Methanol oder Ethanol. Die Verseifung kann aber auch in einer Mischung bestehend aus Wasser und aliphatischem Alkohol durchgeführt werden. Saure Katalysatoren sind beispielsweise starke Mineralsäuren, wie Salzsäure oder Schwefelsäure, oder starke organische Säuren, wie aliphatische oder aromatische Sulphon-
5 säuren. Bevorzugt werden alkalische Katalysatoren eingesetzt. Dies sind beispielsweise die Hydroxide, Alkoholate und Carbonate von Alkali- oder Erdalkalimetallen. Die Katalysatoren werden in Form deren wässrigen oder alkoholischen Lösungen eingesetzt.
10 Die eingesetzten Mengen an alkalischem Katalysator betragen im allgemeinen 0.2 bis 20.0 Mol-%, bezogen auf Silikonorganopolymer.

Die Verseifung wird im allgemeinen bei Temperaturen von 20°C bis 70°C, vorzugsweise 30°C bis 60°C, durchgeführt. Durch Zugabe der Katalysatorlösung wird die Umesterung initiiert. Bei Erreichen des gewünschten Hydrolysegrades, im allgemeinen zwischen 40 und 100 Mol-%, wird die Umesterung abgebrochen. Bei sauer katalysierter Umesterung erfolgt der Abbruch durch Zugabe von alkalischen Reagentien. Bei der bevorzugten alkalisch katalysierten Umesterung erfolgt der Abbruch durch Zugabe von sauren Reagentien, wie Carbonsäuren oder Mineralsäuren. Nach Beendigung der Verseifungsreaktion wird das Produkt von der flüssigen Phase abgetrennt. Dies kann mittels gebräuchlicher
20 Vorrichtungen zur Fest/Flüssig-Trennung erfolgen, beispielsweise mittels Zentrifugation oder Filtration. Es kann auch so vorgegangen werden, dass das alkoholische Lösungsmittel abdestilliert wird und sukzessive mit Wasser ersetzt wird. Damit wird das Verseifungsprodukt in Form einer wässrigen Lösung erhalten.
30

Die Silikonorganocopolymere und deren Verseifungsprodukte eignen sich als Trenn- und Beschichtungsmittel. Beispielsweise zur Herstellung von abhäsiven (nicht klebenden) Überzügen im Release-Coating. Sie sind auch geeignet zur Beschichtung von
35 Textil, Papier, Holz, Folien und Metallen, beispielsweise als Schutzbeschichtung oder als Antifouling-Beschichtung. Weitere Anwendungsgebiete sind im Baubereich als Additiv in zementären

und nichtzementären Systemen und im Bautenschutz, insbesondere zur Herstellung von witterungsbeständigen Beschichtungen oder Dichtstoffen, dem Polish-Bereich, sowie als Additiv in Antischaumformulierungen, und die Textilbehandlung. Sie sind auch als Modifizierungs- und Hydrophobierungsmittel geeignet und als Additiv für Kosmetika, wie Haarsprays oder Haarfixiermittel. Insbesondere die Verseifungsprodukte der Silikonorganocopolymere eignen sich als Additive für Kosmetika, beispielsweise in Shampoos, Cremes und Haarsprays, sowie für den Einsatz im Polish-Bereich.

Die Silikonorganocopolymere werden vorzugsweise zur Herstellung von abhäsiven Überzügen, also klebrige Stoffe abweisende Überzüge, beispielsweise bei Trennpapier, Trennkunststofffolien oder Trennfilmen, verwendet. Die Silikonorganocopolymere können dazu durch Extrusion auf die Substrate aufgebracht werden oder bei der Herstellung der Folien in einem Coextrusionsvorgang mitaufgebracht werden. Die Silikonorganocopolymere können auch, vorzugsweise als Lösungen in organischen Lösungsmitteln, wie Toluol, Benzin, Ethylacetat oder Xylol, auf klebrige Stoffe abweisend zu machenden Oberflächen aufgetragen werden. Das Auftragen kann in beliebiger, für die Herstellung von Überzügen aus flüssigen Stoffen geeigneter und vielfach bekannter Weise erfolgen, beispielsweise durch Tauchen, Streichen, Gießen, Sprühen, Aufwalzen, Drucken, z. B. mittels einer Offsetgravur-Überzugsvorrichtung, Messer- oder Rakel-Beschichtung oder mittels einer Luftbürste.

Mit der erfindungsgemäßen Vorgehensweise werden Silikonorganocopolymere zugänglich, welche sich durch hohe Transparenz (glasklare Produkte) und vernachlässigbare Migration des Silikonanteils auszeichnen. Aufgrund des Einsatzes des kennzeichnenden Lösungsmittelgemisches wird die Verträglichkeit zwischen dem Organopolymeranteil und dem Silikonanteil derart erhöht, dass die Phase separation, welche zu Trübung und Migrationseffekten führt, vermieden wird. Der Einsatz des Lösungsmittelgemisches führt auch zu Produkten mit einer vorteilhaften, definierten Schmelzrheologie, das heißt einer komplexen

Schmelzviskosität von 5 bis 30000 Pas und einem Phasenwinkel δ von $\geq 45^\circ$, jeweils ab einer bestimmten Temperatur oder innerhalb eines Temperaturfensters im Temperaturbereich von 100°C bis 140°C.

5

Der Phasenwinkel δ ist wie folgt definiert: $\tan \delta = G''/G'$, wobei G' der Speichermodul ist und die elastischen Eigenschaften beschreibt, und G'' für den Verlustmodul steht, der eine Aussage über die viskosen Eigenschaften liefert. Diese definierte Schmelzviskosität bedeutet, dass die Silikonorganocopolymeren trotz des hohen Silikonanteils ein ausgeprägtes thermoplastisches Verhalten zeigen und deshalb sehr gut zu verarbeiten sind.

10

15 Beispiele:

Regler (Mercapto-PDMS):

Mercapto-Polydimethylsiloxan mit einer Kettenlänge von etwa 150 Dimethylsiloxan-Gruppen und etwa 3 Mercaptopropylgruppen in der Kette.

20

PDMS-Gemisch:

Gemisch aus drei Polydimethylsiloxanen mit einer Kettenlänge von jeweils etwa 100 Dimethylsiloxan-Einheiten, welches 5 Gew.-% unfunktionalisiertes Polydimethylsiloxan, 20 Gew.-% α -Monovinyl-Polydimethylsiloxan und 75 Gew.-% α,ω -Divinyl-Polydimethylsiloxan enthält.

25

Vergleichsbeispiel 1:

In einem 2l-Glasrührtopf mit Ankerrührer, Rückflußkühler und Dosiereinrichtungen wurden 675.0 g Ethylacetat, 7.0 g PDMS-Gemisch, 0.8 g Regler, 1.1 g PPV (t-Butylperpivalat, 75 %-ige Lösung in Aliphaten) und 70.6 g Vinylacetat vorgelegt. Anschließend wurde die Vorlage bei einer Rührerdrehzahl von 200 Upm auf 70°C aufgeheizt. Nach Erreichen der Innentemperatur von 70°C wurde die Initiator dosierung (30.9 g Ethylacetat und 4.1 g PPV) mit einer Rate von 7.6 ml/h gestartet. Zehn Minuten nach dem Start der Initiator dosierung wurde die Monomer dosierung (56.5 g PDMS-Gemisch, 6.3 g Regler und 564.9 g Vinylace-

30

35

tat) mit einer Rate von 168 ml/h, eingefahren. Die Initiator-
dosierung erstreckte sich über einen Zeitraum von 310 Min, die
Monomerdosierung endete 60 Min früher. Nach Ende beider Dosie-
rungen wurde noch 90 Min bei 70°C nachpolymerisiert. Die er-
haltene 2-phasige Polymerlösung wurde anschließend im Rotati-
onsverdampfer unter Erwärmen zur Trockne eingengt. Nach dem
Abkühlen auf Raumtemperatur wurde ein hartes, trübes bzw. wei-
ßes Harz erhalten.

Analysen: FG: 96.8 %, GC-Analyse: Rest-VAc-Gehalt 0.96 %, Säure-
zahl 1.12 mgKOH/g, Viskosität (Höppler, 10 %-ige Lösung in
Ethylacetat) = 3.60 mPas, SEC M_w = 65325, M_n = 20734, Poly-
dispersität = 3.15;

2 Glasübergangstemperaturen (T_g): T_{g1} = -121.0°C (Silikon),
 T_{g2} = 34.1 °C (PVAc)

Beispiel 2:

Es wurde analog Vergleichsbeispiel 1 vorgegangen, mit folgen-
dem Unterschied:

Vorlage: 737.2 g Ethylacetat, 137.2 g Isopropanol, 9.5 g PDMS-
Gemisch, 0.5 g PPV und 34.3 g Vinylacetat.

Initiator dosierung: 51.4 g Ethylacetat und 2.0 g PPV mit einer
Rate von 11.5 ml/h über 310 Min.

Monomerdosierung: 76.2 g PDMS-Gemisch und 274.3 g Vinylacetat
mit einer Rate von 93.4 ml/h über 240 Min.

Nachpolymerisation bei 70°C für 90 Min. Es wurde eine 1-
phasige Polymerlösung erhalten, die wie oben beschrieben ge-
trocknet wurde. Es resultierte ein bei Raumtemperatur transpa-
rentes Harz.

Analysen: FG: 99.0 %, GC-Analyse: Rest-VAc-Gehalt 0.019 %;
Rest-Ethylacetat-Gehalt 0.8 %; Rest-Isopropanol-Gehalt 0.17 %;
Säurezahl 2.81 mgKOH/g, Viskosität (Höppler, 10 %-ige Lösung
in Ethylacetat) = 1.24 mPas, SEC M_w = 16179, M_n = 5634, Poly-
dispersität = 2.9; T_g = 27.0°C.

Vergleichsbeispiel 3:

Es wurde analog Vergleichsbeispiel 1 vorgegangen, mit folgen-
dem Unterschied:

Vorlage: 93.1 g Ethylacetat, 140.6 g PDMS-Gemisch, 2.1 g PPV und 140.6 g Vinylacetat.

Initiator dosierung: 61.5 g Ethylacetat und 8.2 g PPV mit einer Rate von 15.2 ml/h über 310 Min.

5 Monomer dosierung: 1120.0 g Vinylacetat mit einer Rate von 302.5 ml/h über 240 Min.

Nachpolymerisation bei 70°C für 90 Min. Kurz nach dem Start der Initiator dosierung trat sehr starke Eindickung auf, worauf mit 400 ml Ethylacetat verdünnt wurde. Trocknung des Produktes wie oben beschrieben.

Analysen: nicht aufarbeitbar! Weiße, vernetzte Masse, von Lösungsmittel gequollen.

Vergleichsbeispiel 4:

15 Es wurde analog Vergleichsbeispiel 1 vorgegangen, mit folgendem Unterschied:

Vorlage: 675.3 g Ethylacetat, 7.9 g PDMS-Gemisch, 1.1 g PPV und 70.6 g Vinylacetat.

20 Initiator dosierung: 30.9 g Ethylacetat und 4.1 g PPV mit einer Rate von 15.2 ml/h über 310 Min.

Monomer dosierung: 62.8 g PDMS-Gemisch und 565.0 g Vinylacetat mit einer Rate von 302.5 ml/h über 240 Min.

Nachpolymerisation bei 70°C für 120 Min. Trocknung des Produktes wie oben beschrieben.

25 Analysen: FG: 99.6 %, GC-Analyse: Rest-VAc-Gehalt < 5 ppm; Säurezahl 1.68 mgKOH/g, Viskosität (Höppler, 10 %-ige Lösung in Ethylacetat) = 6.1 mPas, SEC M_w = 135808, M_n = 23483, Polydispersität = 5.8; 2 Glasübergangstemperaturen (T_g): T_{g1} = -123.0°C (Silikon), T_{g2} = 32.8°C (PVAc)

30

Beispiel 5:

In einem 120l-Rührkessel mit Ankerrührer, Rückflußkühler und Dosiereinrichtungen wurden 34.17 kg Ethylacetat, 3.42 kg Isopropanol, 189.6 g PDMS-Gemisch, 25.6 g PPV und 1.71 kg Vinylacetat vorgelegt. Anschließend wurde der Rührkessel bei einer Rührerdrehzahl von 95 Upm auf 70°C aufgeheizt. Nach Erreichen der Innentemperatur von 70°C wurde die Initiator dosierung (2.56 kg Ethylacetat und 99.7 g PPV) mit einer Rate von 512.0

35

g/h gestartet. Zehn Minuten nach dem Start der Initiator-
dosierung wurde die Monomerdosierung (1.52 kg PDMS-Gemisch und
13.67 kg Vinylacetat) mit einer Rate von 3.80 kg/h eingefah-
ren. Die Initiator-
dosierung erstreckte sich über einen Zeit-
raum von 310 Min, die Monomerdosierung endete 60 Min früher.
Nach Ende beider Dosierungen wurde noch 120 Min bei 70°C nach-
polymerisiert. Die erhaltene 1-phasige Polymerlösung wurde an-
schließend im Rührkessel bei 95°C und Zugabe von 1000 ml Was-
ser destilliert und anschließend bei 120°C 1 Std. getrocknet.
Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde ein hartes, trans-
parentes Harz erhalten.

Analysen: FG: 99.80 %, GC-Analyse: Rest-VAc-Gehalt < 5 ppm;
Rest-Ethylacetat 89 ppm; Rest-Isopropanol 10 ppm, Säurezahl
2.80 mgKOH/g, Viskosität (Höppler, 10 %-ige Lösung in Ethyl-
acetat) = 1.39 mPas, SEC M_w = 14521, M_n = 5445, Polydispersität
= 2.67; T_g = 30.8°C.

Beispiel 6:

Es wurde analog Beispiel 5 vorgegangen, mit folgendem Unter-
schied:

Vorlage: 29.95 kg Ethylacetat, 7.49 kg Isopropanol; 614.6 g
PDMS-Gemisch, 18.7 g PPV und 1.25 kg Vinylacetat.

Initiator-
dosierung: 1.87 kg Ethylacetat und 72.8 g PPV mit ei-
ner Dosier-
rate von 375.0 g/h über 310 min.

Monomer-
dosierung: 4.92 kg PDMS-Gemisch und 9.98 kg Vinylacetat
mit einer Dosier-
rate von 3.73 kg/h über 240 min.

Die Aufarbeitung erfolgte analog Beispiel 5.

Analysen: FG: 99.67 %, GC-Analyse: Rest-VAc-Gehalt < 5 ppm;
Säurezahl 3.93 mgKOH/g; Viskosität (Höppler, 10 %-ige Lösung
in Ethylacetat) = 1.35 mPas, SEC M_w = 15494, M_n = 4471, Poly-
dispersität D = 3.47; T_g = 24.9°C.

Vergleichsbeispiel 7:

Es wird ein im Handel erhältliches Polyvinylacetat-Homopoly-
mer-Festharz (Vinnapas B 1,5 der Wacker Polymer Systems) bei
der Testung eingesetzt.

Beispiel 8:

In einem 2 Liter Rührkessel (drucklos), mit Rückflußkühler, Dosiereinrichtungen und einem Ankerrührer wurden 556.0 g einer 47.6 %-igen Lösung eines Copolymers mit 12.28 Mol-% (10.75 Gew.-%) Dimethylsiloxan-Einheiten und 87.72 Mol-% (89.25 Gew.-%) Vinylacetat-Einheiten in Methanol - hergestellt nach Beispiel 5 - vorgelegt und auf einen Festgehalt von 20 % mit Methanol verdünnt. Diese Lösung wurde dann auf 35°C aufgeheizt. Anschließend wurden 4.6 ml 45 %-ige Natronlauge (in Wasser/Methanol) schnell zugegeben. Exakt 9 Minuten nach der Laugenzugabe wurde mit konzentrierter Essigsäure auf einen pH-Wert von 7 eingestellt. Um das gefällte Verseifungsprodukt als wässrige Lösung zu erhalten, wurde die Suspension aufgeheizt zum Destillieren und das Destillat wurde durch Wasser ersetzt. Dieser Vorgang wurde so lange wiederholt, bis das gesamte Methanol durch Wasser ersetzt wurde.

Es wurde eine wässrige Lösung eines Dimethylsiloxan-Vinylacetat-Vinylalkohol-Terpolymers erhalten, mit der Zusammensetzung 8.2 Mol-% (13.9 Gew.-%) Vinylacetat-Einheiten, 79.5 Mol-% (68.3 Gew.-%) Vinylalkohol-Einheiten, 12.3 Mol-% (17.8 Gew.-%) Dimethylsiloxan-Einheiten.

Analysen: Kolloidale Lösung, transparent bis leicht trüb;
FG: 14.25 %; Säurezahl SZ: 3.6 mgKOH/g; Verseifungszahl VZ: 90.4 mgKOH/g; pH-Wert der 4 %-igen Lösung: 6.0

Teilchengrößenbestimmung bei einer 9.7 %-igen wässrigen Lösung: Zahlenmittlere Teilchengröße: 171.7 nm

Beispiel 9:

In einem 2 Liter Rührkessel (drucklos), mit Rückflußkühler, Dosiereinrichtungen und einem Ankerrührer wurden 495.5 g einer 50.8 %-igen Polymerlösung eines Copolymers mit 26.37 Mol-% (23.54 Gew.-%) Dimethylsiloxan-Einheiten und 73.63 Mol-% (76.46 Gew.-%) Vinylacetat-Einheiten in Methanol, hergestellt nach Beispiel 2, in Methanol vorgelegt und auf einen Festgehalt von 20 % mit Methanol verdünnt. Diese Lösung wurde dann auf 35°C aufgeheizt. Anschließend wurden 4.6 ml 45 %-ige Natronlauge (in Wasser/Methanol) schnell zugegeben. Exakt 13 Minuten nach der Laugenzugabe wurde mit konzentrierter Essigsäure auf einen pH-Wert von 7 eingestellt. Um das gefällte Ver-

seifungsprodukt als wässrige Lösung zu erhalten, wurde die Suspension aufgeheizt zum Destillieren und das Destillat wurde durch Wasser ersetzt. Dieser Vorgang wurde wiederholt, bis das gesamte Methanol durch Wasser ersetzt wurde.

5 Es wurde eine wässrige Lösung eines Dimethylsiloxan-Vinylacetat-Vinylalkohol-Terpolymers erhalten, mit der Zusammensetzung 5.9 Mol-% (9.4 Gew.-%) Vinylacetat-Einheiten, 67.7 Mol-% (54.7 Gew.-%) Vinylalkohol-Einheiten, 26.4 Mol-% (35.9 Gew.-%) Dimethylsiloxan-Einheiten.

10 Analysen: trübe, kolloidale Lösung

FG: 9.43 %; SZ: 1.1 mgKOH/g; VZ: 61.2 mgKOH/g;

pH-Wert der 4 %-igen Lösung: 6.85

Teilchengrößenbestimmung bei einer 9.43 %-igen wässrigen Lösung: Zahlenmittlere Teilchengröße: 245.6 nm

15

Anwendungstechnische Prüfungen:

Bestimmung der Releasewerte:

20 Die Silikonorganocopolymere aus den (Vergleichs)Beispielen wurden in Toluol oder Ethylacetat mit einer Konzentration von 40 oder 50 Gew.-% gelöst. PP-Folien (Polypropylen-Folien) oder PET-Folien (Polyethylenterephthalat-Folien) wurden jeweils mit der Lösung mit Hilfe eines Glasstabs beschichtet (Schichtdicke ca. 40 μ m), und die abhäsiven Eigenschaften wurden nach FINAT

25 Test Methode Nr.3 mit den im Handel erhältlichen TESA Testklebebandern A 7475, K 7476, und T 154 bestimmt. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengefasst. Je niedriger der Testwert, umso höher ist der Releaseeffekt (umso besser das Releaseverhalten). Bei einem Polymer, das so adhäsiv ist,

30 dass sich der Tesa-Streifen nicht mehr von der Beschichtung mit diesem Polymer trennen lässt, wird die Bezeichnung „verblockt“ verwendet. Hier gibt es keine abhäsiven Eigenschaften mehr, ein Messwert kann nicht erhalten werden.

35 Migrationstest:

Die Silikonorganocopolymere aus den (Vergleichs)Beispielen wurden in Toluol oder Ethylacetat mit einer Konzentration von 40 Gew.-% gelöst. Die PP-Folien (Polypropylen-Folien) oder

PET-Folien (Polyethylenterephthalat-Folien) wurden jeweils mit der Lösung mit Hilfe eines Glasstabs beschichtet (Schichtdicke ca. 40 μm). Die ausgehärtete Beschichtung wurde mit Tesa-Film beklebt, das Tesa-Band mit dem Finger festgedrückt, und danach
5 abgezogen. Der Vorgang wurde zweimal wiederholt. Zur Beurteilung wurde das Tesa-Band auf sich selbst geklebt („Loop-Test“) und auseinandergezogen.

Die Beurteilung erfolgt mit dem Schulnotensystem in 6 Stufen:
Note 1: keine Migration, Tesa klebt genauso gut wie vorher (= sehr gutes Resultat);
10

Note 6: sehr starke Migration; Tesaband klebt nicht mehr auf sich selbst, Kleber durch Silikon geschädigt (= sehr schlechtes Resultat)

15 Klebkrafterhaltung bzw. Restklebkraft:

Analog der obigen Tests wurde das Silikonorganocopolymere auf Folie aufgetragen und ausgehärtet. Die ausgehärtete Beschichtung wurde mit Tesa-Film beklebt, das Tesa-Band mit dem Finger festgedrückt, und der Tesa-Film 24 h auf der beschichteten Fo-
20 lie belassen. Anschließend wurde der Tesa-Film abgezogen und dann auf ein unbeschichtetes Substrat geklebt.

Die Messung der Kraft für das Abziehen wurde bezogen auf den Kraftaufwand für einen gleichen Tesa-Streifen, der nicht vorher auf eine beschichtete Folie geklebt war.

25 Bei diesem Test ist ein hoher Prozentwert am besten; dies bedeutet 100 % ist erreicht bei keiner Klebkraftminderung und keiner Kleberschädigung.

Optische Beurteilung der Transparenz:

30 1: absolut transparent, glasklar

2: ganz leichte Eintrübung

3: merkliche Eintrübung

4: starke Eintrübung, Produkt ist weiß, undurchsichtig

35 Die Ergebnisse der vorgenannten Tests sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Blocktest:

Ein DIN A4 Papier wurde jeweils mit einer 40 %-igen Lösung des Silikonorganocopolymeren in Ethylacetat aus den (Ver-
gleichs)Beispielen beschichtet (Dicke: 500 Mikrometer mit Ra-
kel) und für 5 Tage getrocknet.

- 5 Anschließend wurde eine Probe mit einer Fläche von 5 cm x 5 cm
herausgeschnitten. Die Probestreifen wurden jeweils auf gleich
dimensionierte Probenstreifen von unbehandeltem Papier gelegt,
anschließend zwischen zwei Glasplatten gelegt, und 24 Stunden
lang bei 40°C ($T > T_g$!) mit einem Gewicht von 5 kg beschwert.
10 Die Verblockung wurde getestet, indem die beiden Papierflächen
händisch auseinandergezogen wurden.

Note 1: Papiere lassen sich leicht trennen, keine Verblockung,
kein Papierriß, keine Papierfasern verbleiben auf der Be-
schichtung

- 15 Note 2: Papiere lassen sich schwerer trennen, auf der Be-
schichtung bleiben einige Papierfasern, leichter Papierriß;
leichtes Verblocken

Note 3: Die Papiere sind ideal miteinander verklebt und nicht
mehr zu trennen, keinerlei abhäsive Wirkung des Polymers.

- 20 Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Schmelzrheologie:

- Die Schmelzrheologie wurde mit dem Gerät Bohlin CVO 120 HR in
einem Temperaturbereich von 100°C bis 180°C, in Ausnahmefällen
25 bis 220°C bestimmt. Es wurde das Meßsystem Platte/Platte ge-
wählt, mit einem Spaltabstand von 200 bis 1000 μm (je nach
Probe). Mit oszillierenden Messungen bei einer Frequenz von 1
Hz wurden die komplexe Schmelzviskosität η^* , der Speichermodul
 G' und der Verlustmodul G'' bestimmt. Der Phasenwinkel δ wird
30 mit $\tan \delta = G''/G'$ bestimmt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 1:

Bsp.	Vorlage PDMS %	Vorlage Regler %	GT IP	RE1 N/m	RE2 N/m	RE3 N/m	MI Note	RK %	T(Note) Phasen
Vbsp. 1 FG: 50 %	11.1	11.1	-	152	-	68	3-4	85	4, weiß, 2-phasig
Bsp. 2 FG: 30 %	11.1	-	34.8	81	37	46	1-2	99	1 1-phasig
V.bsp. 3 FG: 90 %	100	-	-	-	-	-	-	-	4, weiß, vernetzt
V.bsp. 4 FG: 50 %	11.1	-	-	-	-	-	-	-	4, weiß, vernetzt
Bsp. 5 FG: 30 %	11.1	-	20	131	62	61	1-2	97	1 1-phasig
Bsp. 6 FG: 30 %	11.1	-	44.7	37	42	3.3	1	97.5	1 1-phasig
V.bsp. 7	-	-	-	vb	vb	vb	-	-	1 1-phasig

GT IP = Gewichtsteile Isopropanol, bezogen auf das Gesamtge-
 5 wicht der eingesetzten Monomere.

RE1 = Release-Wert mit Testklebeband A7475

RE2 = Release-Wert mit Testklebeband K7476

RE3 = Release-Wert mit Testklebeband T154

Vb = verblockt

10 MI = Migrationsbewertung

RK = Restklebekraft

T = Optische Beurteilung der Transparenz des getrockneten Sili-
 konorganocopolymeren

15 Phasen = Phasenverhalten des Silikonorganocopolymers, 30 %-ig
 in Ethylacetat

Der Vergleich der Ergebnisse in Tabelle 1 für Vergleichsbei-
 spiel 1 (nur Ethylacetat) mit den Beispielen 2, 5, 6 (Lösungs-
 mittelgemisch Ethylacetat/Isopropanol) zeigt, dass nur mit dem
 20 Lösungsmittelgemisch bezüglich Migration und Restklebkraft die
 gewünschten Produkte erhalten werden.

Der Vergleich der Vergleichsbeispiele 1, 3 und 4 (nur Ethylacetat) mit den Beispielen 2, 5, 6 (Lösungsmittelgemisch Ethylacetat/Isopropanol) zeigt, dass nur mit dem Lösungsmittelgemisch bezüglich Phasenverhalten und Transparenz die gewünschten Produkte erhalten werden.

Ein Vergleich von Vergleichsbeispiel 7 mit den Beispielen 5, 2 und 6 belegt, dass mit der Zunahme des Silikonanteils die Releasewerte abnehmen. Dies unterstreicht die abhäsive Wirkung des Silikonanteils. Ganz ohne Silikon wird keinerlei Releaseverhalten beobachtet, wie Vergleichsbeispiel 7 belegt.

Tabelle 2:

Beispiel	Blocktest
V.bsp. 1	2
Bsp. 2	1
V.bsp. 3	Nicht möglich
V.bsp. 4	Nicht gemessen
Bsp. 5	2
Bsp. 6	1
V.bsp. 7	3

Der Vergleich der Beispiele 2, 5 und 6 mit dem Vergleichsbeispiel 7 zeigt erneut, dass durch Modifizierung mit Silikonanteilen das Blockverhalten von Vinylacetat-Festharzen deutlich verbessert wird.

Tabelle 3:

Werte bei Temperatur 100 °C					
Beispiel	δ (°)	η^* (Pas)	G' (Pa)	G'' (Pa)	Bemerkung
V.bsp. 1	54.2	11767	43302	59930	Thermoplast, 2-phasig
Bsp. 2	56.2	895	3132	4674	Thermoplast, 1-phasig
V.bsp. 3	-	-	-	-	Vernetzt
Bsp. 5	77.8	950	1256	5835	Thermoplast, 1-phasig
Werte bei T = 140°C					
V.bsp. 4	43.5	5047	22985	21845	Vernetzt, 2-phasig
Bsp. 6	48.7	93	387	440	Thermoplast, 1-phasig

5 δ = Phasenwinkel; η^* = Komplexe Schmelzviskosität; G' = Speichermodul; G'' = Verlustmodul

10 Der Vergleich der Beispiele 2, 5 und 6 mit den Vergleichsbeispielen 1, 3 und 4 zeigt, dass nur mit dem anspruchsgemäßen Lösungsmittelgemisch die geforderte Schmelzrheologie erhalten wird.

Patentansprüche:

1. Silikonorganocopolymere und deren Verseifungsprodukte, erhältlich mittels Polymerisation in einem nichtwässrigen Lösungsmittel, in Gegenwart von Radikalinitiatoren, von
- 5 a1) ≥ 50 Gew.-% eines oder mehrerer Monomere aus der Gruppe umfassend Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen, und
- 10 a2) 0 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer Monomere aus der Gruppe umfassend einfach ungesättigte Olefine sowie Diene, und
- b) 1 bis 50 Gew.-% von einem oder mehreren Silikonen mit der allgemeinen Formel $R^1_a R_{3-a} SiO(SiR_2O)_n SiR_{3-a} R^1_a$, wobei R gleich oder verschieden ist, und einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten, Alkylrest oder Alkoxyrest mit
- 15 jeweils 1 bis 18 C-Atomen bedeutet, R^1 eine polymerisierbare Gruppe bedeutet, a 0 oder 1 ist, und $n = 10$ bis 1000, wobei 85 bis 100 Gew.-% der Silikone b) ein bis zwei polymerisierbare Gruppen enthalten, wobei Silikone b) mit nur einer polymerisierbaren Gruppe nur im Gemisch mit Silikonen b) mit zwei polymerisierbaren Gruppen und in einem Gewichtsverhältnis $\leq 50/50$ eingesetzt werden, und
- 20 c) 0 bis 10 Gew.-% von einem oder mehreren hydrolysierbaren Silan-Monomeren aus der Gruppe umfassend ethylenisch ungesättigte, hydrolysierbare Siliciumverbindungen und hydrolysierbare Siliciumverbindungen aus der Gruppe der Mercaptosilane,
- 25 wobei die Angaben in Gew.-% für die Komponenten a) bis c) jeweils auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Monomere bezogen sind und sich auf 100 Gew.-% aufaddieren, dadurch gekennzeichnet, dass als nichtwässriges Lösungsmittel ein Gemisch aus mindestens zwei nichtwässrigen Lösungsmitteln eingesetzt wird, von denen mindestens ein nichtwässriges Lösungsmittel eine Übertragungskonstante C_s
- 30 zu Vinylacetat von $> 20 \times 10^{-4}$ bei $70^\circ C$ aufweist, und gegebenenfalls Verseifung der damit erhältlichen Produkte.
- 35

2. Silikonorganocopolymere und deren Verseifungsprodukte gemäß Anspruch 1 mit einer komplexen Schmelzviskosität von 5 bis 30000 Pas und einem Phasenwinkel δ von $\geq 45^\circ$, jeweils im Bereich von 100°C bis 140°C.

5

3. Silikonorganocopolymere und deren Verseifungsprodukte gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Silikon b) ein oder mehrere Silikone aus der Gruppe umfassend α,ω -Divinyl-Polydimethylsiloxane, α,ω -Di-(3-acryloxypropyl)-Polydimethylsiloxane, α,ω -Di-(3-methacryloxypropyl)-Polydimethylsiloxane, α -Monovinyl-Polydimethylsiloxane, α -Mono-(3-acryloxypropyl)-Polydimethylsiloxane, α -Mono-(acryloxymethyl)-Polydimethylsiloxane, α -Mono-(3-methacryloxypropyl)-Polydimethylsiloxane eingesetzt werden.

10

15

4. Silikonorganocopolymere und deren Verseifungsprodukte gemäß Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Silikon b) α,ω -Divinyl-Polydimethylsiloxane, oder ein binäres Gemisch von α,ω -Divinyl-Polydimethylsiloxanen mit α -Monovinyl-Polydimethylsiloxanen, oder ein ternäres Gemisch von α,ω -Divinyl-Polydimethylsiloxanen, α -Monovinyl-Polydimethylsiloxanen mit unfunktionalisierten Polydimethylsiloxanen verwendet wird.

20

25

5. Silikonorganocopolymere und deren Verseifungsprodukte gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass bei den binären oder ternären Gemischen der Anteil der unfunktionellen Polydialkylsiloxane bis zu 15 Gew.-%, der Anteil der monofunktionellen Polydialkylsiloxane bis zu 50 Gew.-%, und der Anteil der difunktionellen Polydialkylsiloxane mindestens 50 Gew.-% beträgt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Silikonanteils b).

30

35

6. Silikonorganocopolymere und deren Verseifungsprodukte nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als hydrolysierbare Silanmonomere c) ethylenisch ungesättigte und damit copolymerisierbare Siliciumverbindungen der allge-

meinen Formel $R^3SiR^2_{0-2}(OR^4)_{1-3}$ eingesetzt werden, wobei R^2 die Bedeutung C_1 - bis C_3 -Alkylrest, C_1 - bis C_3 -Alkoxyrest oder Halogen hat, R^3 die Bedeutung $CH_2=CR^3-(CH_2)_{0-1}$ oder $CH_2=CR^5CO_2(CH_2)_{1-3}$ hat, R^4 ein unverzweigter oder verzweigter, gegebenenfalls substituierter Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen ist oder ein Acylrest mit 2 bis 12 C-Atomen ist, wobei R^4 gegebenenfalls durch eine Ethergruppe unterbrochen sein kann, und R^5 für H oder CH_3 steht.

7. Silikonorganocopolymere und deren Verseifungsprodukte nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Monomere a) Vinylacetat, oder Vinylacetat und Ethylen, oder Vinylacetat und Vinylester von α -verzweigten Monocarbonsäuren mit 9 oder 10 C-Atomen oder Vinylacetat, Ethylen und Vinylester von α -verzweigten Monocarbonsäuren mit 9 oder 10 C-Atomen, enthalten sind und als Silikon b) ein binäres Gemisch von α,ω -Divinyl-Polydimethylsiloxan mit α -Monovinyl-Polydimethylsiloxan oder ein ternäres Gemisch von α,ω -Divinyl-Polydimethylsiloxan, α -Monovinyl-Polydimethylsiloxan mit unfunktionalisiertem Polydimethylsiloxan verwendet wird.
8. Silikonorganocopolymere und deren Verseifungsprodukte nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittelgemisch ein oder mehrere Lösungsmittel enthält aus der Gruppe umfassend Tetrahydrofuran, Chloroform, Heptan, Cyclohexan, Petrolether, Diethylether, Methylethylketon, p-Dioxan, Ethylacetat, Methylacetat, Isopropanol, Ethanol, Methanol, t-Butanol, Aceton, Toluol oder Benzol.
9. Silikonorganocopolymere und deren Verseifungsprodukte nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Lösungsmittel mit $C_s > 20 \times 10^{-4}$ im Lösungsmittelgemisch 3 bis 50 Gew.-% beträgt.

10. Silikonorganocopolymere und deren Verseifungsprodukte nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittelgemisch Ethanol und/oder Isopropanol enthält.
- 5 11. Silikonorganocopolymere und deren Verseifungsprodukte nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass ein Lösungsmittelgemisch aus Ethylacetat und Isopropanol eingesetzt wird.
- 10 12. Verfahren zur Herstellung von Silikonorganocopolymere und deren Verseifungsprodukte mittels Polymerisation in einem nichtwässrigen Lösungsmittel, in Gegenwart von Radikalinitiatoren, von
- 15 a1) ≥ 50 Gew.-% eines oder mehrerer Monomere aus der Gruppe umfassend Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen, und
- a2) 0 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer Monomere aus der Gruppe umfassend einfach ungesättigte Olefine sowie Diene, und
- 20 b) 1 bis 50 Gew.-% von einem oder mehreren Silikonen mit der allgemeinen Formel $R^1_a R_{3-a} SiO(SiR_2O)_n SiR_{3-a} R^1_a$, wobei R gleich oder verschieden ist, und einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten, Alkylrest oder Alkoxyrest mit jeweils 1 bis 18 C-Atomen bedeutet, R^1 eine polymerisierbare Gruppe bedeutet, a 0 oder 1 ist, und $n = 10$ bis 1000, wobei 85 bis 100 Gew.-% der Silikone b) ein bis zwei polymerisierbare Gruppen enthalten, wobei Silikone b) mit nur einer polymerisierbaren Gruppe nur im Gemisch mit Silikonen b) mit zwei polymerisierbaren Gruppen und in einem Gewichtsverhältnis $\leq 50/50$ eingesetzt werden, und
- 25 c) 0 bis 10 Gew.-% von einem oder mehreren hydrolysierbaren Silan-Monomeren aus der Gruppe umfassend ethylenisch ungesättigte, hydrolysierbare Siliciumverbindungen und hydrolysierbare Siliciumverbindungen aus der Gruppe der Mercaptosilane,
- 30 wobei die Angaben in Gew.-% für die Komponenten a) bis c) jeweils auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Monomere bezogen sind und sich auf 100 Gew.-% aufaddieren,
- 35

dadurch gekennzeichnet, dass als nichtwässriges Lösungsmittel ein Gemisch aus mindestens zwei nichtwässrigen Lösungsmitteln eingesetzt wird, von denen mindestens ein nichtwässriges Lösungsmittel eine Übertragungskonstante C_s zu Vinylacetat von $> 20 \times 10^{-4}$ bei 70°C aufweist, und gegebenenfalls Verseifung der damit erhältlichen Produkte.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass 3 bis 40 Gew.-% eines Gemisches aus den Monomeren a), b) und gegebenenfalls c) in den gewünschten Mengenverhältnissen vorgelegt werden und der Rest der Monomere a), b) und gegebenenfalls c) als Gemisch zudosiert wird.
14. Verfahren nach Anspruch 12 und 13, dadurch gekennzeichnet, dass das damit erhaltene Silikonorganocopolymere in alkoholischer Lösung, in Gegenwart von sauren oder alkalischen Katalysatoren, verseift wird.
15. Verwendung der Silikonorganocopolymere und deren Verseifungsprodukte aus Anspruch 1 bis 11 als Trenn- und Beschichtungsmittel zur Herstellung von abhäsiven Überzügen.
16. Verwendung der Silikonorganocopolymere und deren Verseifungsprodukte aus Anspruch 1 bis 11 als Beschichtungsmittel zur Beschichtung von Textil, Papier, Holz, Folien und Metallen.
17. Verwendung der Silikonorganocopolymere und deren Verseifungsprodukte aus Anspruch 1 bis 11 im Bautenschutz zur Herstellung von witterungsbeständigen Beschichtungen oder Dichtstoffen.
18. Verwendung der Silikonorganocopolymere und deren Verseifungsprodukte aus Anspruch 1 bis 11 als Modifizierungs- und Hydrophobierungsmittel.

19. Verwendung der Silikonorganocopolymere und deren Verseifungsprodukte aus Anspruch 1 bis 11 als Additiv für Kosmetika.
- 5 20. Verwendung der Silikonorganocopolymere und deren Verseifungsprodukte aus Anspruch 1 bis 11 als Additiv im Polish-Bereich.
- 10 21. Verwendung der Silikonorganocopolymere und deren Verseifungsprodukte aus Anspruch 1 bis 11 als Additiv für Antischaum-Formulierungen.
22. Verwendung der Silikonorganocopolymere und deren Verseifungsprodukte aus Anspruch 1 bis 11 zur Textilbehandlung.
- 15 23. Verwendung der Silikonorganocopolymere und deren Verseifungsprodukte aus Anspruch 1 bis 11 als Additiv im Baubereich für zementäre und nichtzementäre Systeme.
- 20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Interna Application No
 PCT/EP 03/03488

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G77/42 C08F261/04 C08F263/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 444 827 A (VINAMUL LTD) 4 September 1991 (1991-09-04) page 2, line 16 -page 4, line 5; claims; examples ---	1-23
A	EP 0 416 850 A (DU PONT CANADA) 13 March 1991 (1991-03-13) page 2, line 1 -page 6, line 14; claims; examples ---	1-23
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 003, no. 101 (M-070), 25 August 1979 (1979-08-25) & JP 54 076394 A (SEKISUI CHEM CO LTD), 18 June 1979 (1979-06-18) abstract -----	1-23

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 June 2003

Date of mailing of the international search report

10/06/2003

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kolitz, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No

PCT/EP 93/03488

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0444827	A	04-09-1991	AT 127133 T	15-09-1995
			AU 7126191 A	29-08-1991
			CA 2036816 A1	24-08-1991
			DE 69112453 D1	05-10-1995
			DE 69112453 T2	29-02-1996
			EP 0444827 A1	04-09-1991
			US 5073578 A	17-12-1991
<hr/>				
EP 0416850	A	13-03-1991	GB 2235691 A	13-03-1991
			CA 2023942 A1	05-03-1991
			EP 0416850 A2	13-03-1991
			JP 3137143 A	11-06-1991
			US 5173539 A	22-12-1992
<hr/>				
JP 54076394	A	18-06-1979	JP 1335758 C	11-09-1986
			JP 60058244 B	19-12-1985
<hr/>				

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationale Aktenzeichen

PCT/EU/03/03488

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G77/42 C08F261/04 C08F263/04

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 444 827 A (VINAMUL LTD) 4. September 1991 (1991-09-04) Seite 2, Zeile 16 -Seite 4, Zeile 5; Ansprüche; Beispiele ----	1-23
A	EP 0 416 850 A (DU PONT CANADA) 13. März 1991 (1991-03-13) Seite 2, Zeile 1 -Seite 6, Zeile 14; Ansprüche; Beispiele ----	1-23
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 003, no. 101 (M-070), 25. August 1979 (1979-08-25) & JP 54 076394 A (SEKISUI CHEM CO LTD), 18. Juni 1979 (1979-06-18) Zusammenfassung -----	1-23



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

g Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. Juni 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

10/06/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kolitz, R

INTERNATIONALER RESEARCHERBERICHT

Internat Aktenzeichen
PCT/E 03/03488

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0444827	A	04-09-1991	AT	127133 T	15-09-1995
			AU	7126191 A	29-08-1991
			CA	2036816 A1	24-08-1991
			DE	69112453 D1	05-10-1995
			DE	69112453 T2	29-02-1996
			EP	0444827 A1	04-09-1991
			US	5073578 A	17-12-1991
EP 0416850	A	13-03-1991	GB	2235691 A	13-03-1991
			CA	2023942 A1	05-03-1991
			EP	0416850 A2	13-03-1991
			JP	3137143 A	11-06-1991
			US	5173539 A	22-12-1992
JP 54076394	A	18-06-1979	JP	1335758 C	11-09-1986
			JP	60058244 B	19-12-1985